

MANUFACTURE OF TRANSPARENT CONDUCTOR AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM USING THE SAME

1/0. 5-

Publication number: JP11232939 (A)

Publication date: 1999-08-27

Inventor(s): SAKAKIBARA YOSHIO; SHINAGAWA YUKIO; KURAKI YASUO; NAKAMURA TAKU

Applicant(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- **international:** **H01B5/14; H01B13/00; H01B5/14; H01B5/14; H01B13/00; H01B5/14; (IPC1-7): H01B13/00; H01B5/14**

- **European:**

Application number: JP19980028921 19980210

Priority number(s): JP19980028921 19980210

Abstract of JP 11232939 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily provide a transparent conductive material with an optional pattern at a low temperature by using hydrophilic liquid containing conductive material when a hydrophilic photoresist is used, while using hydrophobic liquid containing conductive material when a hydrophobic photoresist is used.

SOLUTION: A conductive material, which is a compound shown by the formula, exhibits conductivity, when it is heated. In the formula, A represents a polyoxyether group or the like, R represents a metallic element, L represents a chemical bond connecting a carbon-carbon triple bond to A or represents a group of (k+m) valence, each of (k) and (n) stands for an integer of 1 or more, and (m) stands for an integer of 0 or more.; For using the transparent conductor for an electromagnetic wave shielding film, a photoresist and a conductive material arranged on the photoresist are preferably patterned in a grid form for increasing a transparent characteristic. In applying the conductive material, permeable concentration is preferably increased by 1 or more on the photoresist and increased by 0.2 or less in the non-photoresist part.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-232939

(43) 公開日 平成11年(1999) 8 月27日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 B 13/00
5/14

識別記号

5 0 3

F I

H 0 1 B 13/00
5/14

5 0 3 B
A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-28921

(22) 出願日 平成10年(1998) 2 月10日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 榊原 義夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 品川 幸雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 椋木 康雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電体の製造方法およびそれを用いた透明導電性フイルム

(57) 【要約】

【課題】 低温(200℃以下) で透明導電性体を任意のパターンで簡便に形成する方法を提供する。

【解決手段】 透明基体上に、親水性または疎水性のフォトレジストのパターンを形成し、フォトレジストが親水性のときは導電性素材を含む親水性液体を、フォトレジストが疎水性のときは導電性素材を含む疎水性液体を用い、フォトレジスト上に優先的に導電性素材を付与することを特徴とする透明導電体の製造方法。

【特許請求の範囲】

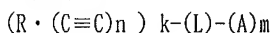
【請求項 1】 透明基体上に、親水性または疎水性のフォトレジストのパターンを形成し、フォトレジストが親水性のときは導電性素材を含む親水性液体を、フォトレジストが疎水性のときは導電性素材を含む疎水性液体を用い、フォトレジスト上に優先的に導電性素材を付与することを特徴とする透明導電体の製造方法。

【請求項 2】 上記導電性素材を付与したときの透過濃度の増加がフォトレジスト上で 1 以上であり、フォトレジストの存在しない部分で 0.2 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電体の製造方法。

【請求項 3】 上記パターンが格子状であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の透明導電体の製造方法。

【請求項 4】 上記導電性素材が下記一般式 (I) で表される金属含有化合物を加熱して得られるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載の透明導電体の製造方法。

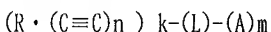
一般式 (I)



(上記一般式 (I) において、A はポリオキシエーテル基、ポリアミノエーテル基、またはポリチオエーテル基を表す。R は金属元素を表す。L は炭素-炭素三重結合と A とを連結する化学結合もしくは $(k+m)$ 価の基を表す。k および n は、それぞれ 1 以上の整数である。また m は 0 以上の整数である。)

【請求項 5】 上記導電性素材が下記一般式 (II) で表される金属含有化合物を周期律表 8 族もしくは 1B 族元素の存在下に加熱して得られるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 に記載の透明導電体の製造方法。

一般式 (II)



(上記一般式 (II) において、A はポリオキシエーテル基、ポリアミノエーテル基、またはポリチオエーテル基を表す。R は金属元素、水素原子、カルボキシル基またはその塩、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、または複素環基を表す。L は炭素-炭素三重結合と A とを連結する化学結合もしくは $(k+m)$ 価の基を表す。k および n は、それぞれ 1 以上の整数である。また m は 0 以上の整数である。)

【請求項 6】 透明フィルム上に、親水性または疎水性のフォトレジストのパターンを形成し、フォトレジストが親水性のときは親水性導電性素材を含む親水性液体を、フォトレジストが疎水性のときは疎水性の導電性素材を含む疎水性液体を用い、フォトレジスト上に優先的に導電性素材を付与して形成された透明導電体であって、フォトレジストが存在しない部分も導電性素材が存在し、その濃度が 0.2 以下である透明導電性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は透明導電体の製造方法およびそれを用いた透明導電性フィルムに関する。特に、簡便に透明導電体が得られる製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、液晶表示素子、エレクトロルミネッセンス素子などの表示素子類の電極や、CRT などの電磁波シールド材料として可視光に対して透明な導電性材料が使用されている。このような透明導電性材料としては例えば酸化錫/酸化アンチモン系 (ATO) や、酸化インジウム/酸化錫系 (ITO) などが知られている。これらの金属酸化物はガラスやセラミック基板上に皮膜を形成し、透明導電膜を与える。このような透明導電膜の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD 法、及び塗工法などが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記方法において真空蒸着法、スパッタリング法、CVD 法はその膜形成方法が複雑でかつ、高価であるため、コストおよび生産面において問題がある。また、塗工法としてゾルゲル法が種々提案されているがこれらの方法はまだ性能上不十分な点が多い。一方、上記金属酸化物を任意のパターンで付与する場合、いわゆるフォトリソグラフィや印刷などの手段が用いられることがあるが、前者は金属酸化物のエッチングに強酸を用いなくてはならないなどという安全衛生上の問題があり、また、後者は印刷精度の点から微細パターンには不適であるという問題がある。

【0004】 さらに高い導電性を必要とするとき、いわゆる銀ペーストを用いたり、電磁波シールド用には繊維に金属メッキを施したメッシュ状の織物が用いられることがあるが、前者は 500℃ 以上の高温熱処理が必要で、通常の樹脂フィルム支持体には不適であるし、また後者は工程が特殊かつ複雑であったり、任意のパターンが得られないという問題がある。従って、本発明の目的は、低温 (200℃ 以下) で透明導電性素材を任意のパターンで簡便に付与する方法を提供することである。また、その方法を用いて透明導電性フィルムを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的は以下の本発明によって達成される。

① 透明基体上に、親水性または疎水性のフォトレジストのパターンを形成し、フォトレジストが親水性のときは導電性素材を含む親水性液体を、フォトレジストが疎水性のときは導電性素材を含む疎水性液体を用い、フォトレジスト上に優先的に導電性素材を付与することを特徴とする透明導電体の製造方法。

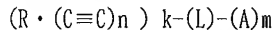
② 上記導電性素材を付与したときの透過濃度の増加がフォトレジスト上で 1 以上であり、フォトレジストの存在

しない部分で0.2以下であることを特徴とする前記①に記載の透明導電体の製造方法。

③上記パターンが格子状であることを特徴とする前記①または②に記載の透明導電体の製造方法。

【0006】④上記導電性素材が下記一般式(I)で表される金属含有化合物を加熱して得られるものであることを特徴とする前記①乃至③に記載の透明導電体の製造方法。

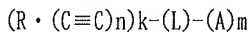
一般式(I)



(上記一般式(I)において、Aはポリオキシエーテル基、ポリアミノエーテル基、またはポリチオエーテル基を表す。Rは金属元素を表す。Lは炭素-炭素三重結合とAとを連結する化学結合もしくは(k+m)価の基を表す。kおよびnは、それぞれ1以上の整数である。またmは0以上の整数である。)

【0007】⑤上記導電性素材が下記一般式(II)で表される金属含有化合物を周期律表8族もしくは1B族元素の存在下に加熱して得られるものであることを特徴とする前記①乃至③に記載の透明導電体の製造方法。

一般式(II)



(上記一般式(II)において、Aはポリオキシエーテル基、ポリアミノエーテル基、またはポリチオエーテル基を表す。Rは金属元素、水素原子、カルボキシル基またはその塩、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、または複素環基を表す。Lは炭素-炭素三重結合とAとを連結する化学結合もしくは(k+m)価の基を表す。kおよびnは、それぞれ1以上の整数である。またmは0以上の整数である。)

【0008】⑥透明フィルム上に、親水性または疎水性のフォトレジストのパターンを形成し、フォトレジストが親水性のときは親水性導電性素材を、フォトレジストが疎水性のときは疎水性の導電性素材を用い、フォトレジスト上に優先的に導電性素材を付与して形成された透明導電体であって、フォトレジストが存在しない部分も導電性素材が存在し、その濃度が0.2以下である透明導電性フィルム。

【0009】

【発明の実施の形態】次に発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明において使用される透明基体は実質的に透明なものであれば何でも良いが、以下のような透明合成樹脂フィルムが用いられる。例えば、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリアリレート系樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、セルロース系樹脂、ポリスル

ホン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ノルボルネン樹脂などの熱可塑性樹脂、または熱硬化性樹脂、もしくは光硬化性樹脂などである。具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリアリレート、ポリ塩化ビニル、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ポリエーテルスルホン、ポリメチル(メタ)アクリレート、などが用いられる。これらの樹脂フィルム10の厚みは10μm~500μmが好ましく、50μm~200μmがさらに好ましい。

【0010】また、上記透明基体上にはフォトレジストがパターンニングして付与される。フォトレジストとしてはいわゆるポジ型またはネガ型フォトレジストポリマーが用いられる。これらのフォトレジストポリマーを上記透明支持体上に均一に塗布し、乾燥した後フォトマスクを介して紫外光を露光し、不要部をエッチングするという通常のフォトエッチングを行い、パターンニングする。この場合、ポジレジストにはポジマスク、ネガレジストにはネガマスクを介して露光し、ポジ像が得られるのが好ましい。親水性フォトレジストとは露光/現像後の水の表面接触角で75度未満のもの、疎水性フォトレジストは水の接触角75度以上のものとする。フォトレジストの例はたとえば橋本貴夫著「図解フォトファブ리케이션」(総合電子出版社)にあげられている。親水性フォトレジストの例としてはキノンジアジド/ノボラック系などがあり、疎水性フォトレジストとしては環化ゴム系などがある。厚みは0.01μm~10μmが好ましく、0.1μm~2μmがさらに好ましい。またフォトレジストとしてドライフィルム状のものも使用できる。フォトレジストポリマーと透明支持体の間にポリマー膜を塗設しても良い。このポリマー膜は透明なポリマー膜なら何でも良く、いわゆる下引き層などの、上記基体と易接着性を示すポリマー膜でもよい。また、好ましくはフォトレジストと極性の異なるポリマー膜がよい。例えばフォトレジストが親水性の場合、疎水性のポリマー膜が好ましい。上記ポリマー膜の厚みは0.001μm~10μmが好ましく、0.01μm~2μmがさらに好ましい。

【0011】次に、付与する導電性素材について説明する。本発明に用いる導電性素材は導電性を有する物質であっても、加熱等の処理によって導電性を発揮する物質であってもよい。導電性素材として、例えば特公平7-53777に挙げられている化合物が用いられる。即ち、下記一般式(I)で表される化合物であるが、加熱することによって導電性を発揮する化合物が得られる。

一般式(I) $(R \cdot (C \equiv C)_n) k - (L) - (A)_m$

(上記一般式(I)において、Aはポリオキシエーテル基、ポリアミノエーテル基、またはポリチオエーテル基を表す。Rは金属元素を表す。Lは炭素-炭素三重結合とAとを連結する化学結合もしくは(k+m)価の基を表

す。k および n は、それぞれ 1 以上の整数である。また m は 0 以上の整数である。）

【0012】また、下記一般式 (II) で表される金属含有化合物を周期律表 8 族もしくは 1 B 族元素の存在下に加熱しても導電性を発揮する化合物が得られる。

一般式 (II) $(R \cdot (C \equiv C)_n)_k - (L) - (A)_m$

(上記一般式 (II) において、A はポリオキシエーテル基、ポリアミノエーテル基、またはポリチオエーテル基を表す。R は金属元素、水素原子、カルボキシル基またはその塩、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、または複素環基を表す。L は炭素-炭素三重結合と A とを連結する化学結合もしくは $(k+m)$ 価の基を表す。k および n は、それぞれ 1 以上の整数である。また m は 0 以上の整数である。)

【0013】一般式 (I) および (II) について更に説明する。一般式 (I)、(II) における金属元素としては水素を除く 1 A 族 (アルカリ金属)、1 B 族 (銅族)、2 A 族 (アルカリ土類金属)、2 B 族 (亜鉛族)、ホウ素を除く 3 B 族、炭素とケイ素を除く 4 B 族、8 族 (鉄族および白金族)、3 A 族、4 A 族、5 A 族、6 A 族および 7 A 族に属する元素とアンチモン、ビスマス、ポロニウムが含まれる。また一般式 (II) で表わされる化合物を用いるときに存在させる周期律表 8 族元素としては、例えばニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金等が挙げられ、また 1 B 族元素としては、銅、銀、金が挙げられる。なかでも一般式

(I)、(II) における R は銀原子であることが好ましく、この場合銀原子と炭素-炭素三重結合との間の結合は σ 結合であっても π 結合であってもよい。特に π 結合である場合は後に詳述するように銀鏡膜の形成が可能となる。

【0014】一般式 (I)、(II) において L は炭素-炭素三重結合と A を連結する化学結合もしくは $(k+m)$ 価

の基、例えば各々置換されていてもよいアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基、ビニレン基、シクロアルキレン基、グルタロイル基、フタロイル基、ヒドラゾ基、ウレイレン基、チオ基、カルボニル基、オキシ基、イミノ基、スルフィニル基、スルホニル基、チオカルボニル基、オキザリル基、アゾ基などを表わし、これらの 2 種以上の組合せであってもよい。

【0015】また、A および L は、それぞれ、さらに、水酸基、アミノ基、メルカプト基、スルフィノ基もしくはその塩、スルホ基もしくはその塩、カルボキシル基もしくはその塩、または重合性の基で置換されていてもよい。重合性の基としては、例えば、グリシジル基、ビニル基、イソシアナート基等が挙げられる。

【0016】また、一般式 (II) における R としてのアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基および複素環基はそれぞれ置換されていてもよい。k、n は 1 以上の整数であるが、k は 1~4、n は 1~2 であることが好ましい。また m は 0 以上の整数であるが、1~3 であることが好ましい。上述のように、一般式 (I) または (II) で表わされる化合物は、その分子中に、ポリオキシエーテル基、ポリアミノエーテル基およびポリチオエーテル基のうち少なくとも一つを含むものである。特に、ポリオキシエーテル基を含むことが好ましい。このような基を有するアセチレン化合物を用いることにより、この化合物それ自体で、また「金属元素との混合物」として、有機溶媒に対して高い溶解性を示すので、均一な膜や繊維の形態をした金属含有重合体を容易に得ることができる。以下に好ましい具体的モノマーを挙げるが、これらに限定されるものではない。また本発明においては、金属塩モノマーであってもよい。

【0017】

【化 1】

- (1) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- (2) $\text{HC}\equiv\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
- (3) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
- (4) $\text{H}-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5-\text{CO}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{H}$
- (5) $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{H}$
- (6) $\text{CH}_2=\text{CHCNHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
- (7) $\text{H}_2\text{C}-\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
- (8) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- (9) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
- (10) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
- (11) $\text{HC}\equiv\text{CCOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- (12) $\text{HC}\equiv\text{CCNCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- (13) $\text{HC}\equiv\text{CCNCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$
- (14) $(\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{O}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
- (15) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
- (16) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$

【0018】これらのモノマーであるアセチレン化合物は一般に次のようにして合成することができる。すなわち、炭素-炭素三重結合を有する化合物、例えばプロピオール酸、臭化プロパギル、プロパギルアルコール等とその他の必要な官能基を有する化合物、例えばテトラエチレングリコールモノエチルエーテル、マレイン酸無水物、ブタンサルトン、エピクロルヒドリン、アクリル酸クロリド等を縮合すれば良い。

【0019】以下に合成法の一例を挙げる。

例示化合物(1)の合成

テトラエチレングリコールモノエチルエーテル 107

g、臭化プロパギル 107 g、無水炭酸カリウム 300

40 gの混合物を水浴上で20時間加熱攪拌する。冷却後、不溶物を冷却濾過し、その濾液を減圧蒸留する。収量 120 g、無色透明液体、沸点 115℃/3 mmHg
また、Rとして金属元素を有するものは (H-(C≡C))_n、-(L)-(A)。で示されるアセチレン化合物と、対応する上記元素の金属塩とを公知の方法で反応させることによって容易に得ることができる。例えば、本発明において好ましく用いられるRとして銀を有するものは、水、メタノールなど適当な溶媒中で硝酸銀、酢酸銀もしくは四フッ化ホウ素酸銀と上記のモノマーであるアセチレン化合物とを混合することより得ることができる。またその銀塩はσ錯体、π錯体またはその混合物でもよい。この

ような銀塩をはじめとする金属塩は、NMRスペクトルおよびIRスペクトルにより同定することができる。

【0020】一般式(II)で表わされる化合物を用いる場合に存在させる「周期律表8族もしくは1B族元素」は、金属塩や金属錯体として用いる。このような金属塩としては、硝酸銀、酢酸銀、四フッ化ホウ素酸銀、塩化パラジウム、塩化第1銅、塩化白金などが好ましい。またこれらの金属錯体としては、ジ-μ-クロビス(η-2-メチルアリル)ジパラジウム(II)錯体、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム錯体、ジ-μ-クロテトラカルボニルジロジウム(I)錯体、1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキシシクロドデカン・ナトリウムテトラクロルパナジナイト、ジシクロペンタジエン-金(I)クロリドなどが挙げられる。モノマーと金属塩ないし金属錯体との存在比はモル比で1:0.5~1:4、好ましくは1:1~1:2とすればよい。このように、本発明においては、モノマーを用いて金属含有重合体を形成してもよく、また、これらの化合物のダイマー、トリマー、オリゴマー等を用いてもよい。さらには、2種以上のモノマーを用いてもよい。

【0021】上記一般式(I)、一般式(II)を用いるとき、溶媒としては溶解するものなら何でもよいが、溶媒として水、メタノールのようなアルコール類の親水性溶剤の他、アセトン、メチルエチルケトンのようなケトン類、クロロホルム、塩化メチレンのようなハロゲン化合物、酢酸エチルのようなエステル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンのようなアミド類、アセトニトリルのようなニトリル類などの疎水性溶剤が用いられる。上記導電性素材は上記溶剤中に必ずしも溶解されていなくてもよく、分散されていてもよい。これらの溶液中または分散液中の固形分濃度は0.1~80%、好ましくは20~70%である。また、塗布後の加熱温度は80~200℃が好ましい。支持体の耐熱性にもよるが、温度が高い方が導電性には有利であり、温度が低い方が支持体の変形の影響がない。

【0022】本発明の導電性素材を含む親水性液体または疎水性液体とは、主として上記親水性溶剤または疎水性溶剤を用いた溶液または分散液で分類することができるが、前述の親水性フォトレジストに親和性のある液体は親水性液体として、また疎水性フォトレジストに親和性のある液体を疎水性液体として分類することもできる。親水性溶剤および疎水性溶剤の用語は化学常識的に使われているが厳密な区分はない。そのため、本発明の作用からフォトレジストに親和性があれば発明を発現することができるので親和性の有無によって液体が親水性であるか疎水性であるかを区分すればよい。なお、導電性素材は、前述する素材および後述する素材も含めて、前記濃度で用いることが好ましい。

【0023】導電性素材として他に導電性を有する酸化

物の微粒子を用いても良い。例えば導電性を有する酸化物半導体として、 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 CdIn_2O_4 、 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ などが用いられるが、特に透明性がよいものとして、錫をドーブした酸化インジウム(ITO)、Sbをドーブした SnO_2 、Alをドーブした ZnO などが一般に広く用いられている。ドーブされる元素の量は1~15wt%が好ましい。これらの酸化物の他に導電性素材として、TiNやZrN、HfNなどの窒化物、LaB₆などのホウ化物、 MgInO_4 、 CaGa_2 などのスピネル化合物などがある。これらの導電性素材は微粒子として用いられるのが好ましい。微粒子のサイズとしては1nm~数100μmであるが、透明性からは数10nm以下が好ましい。また形状は球状の他、針状、層状などなんでも良いが球状が好ましい。

【0024】導電性素材としてまた、金属のコロイド溶液を用いても良い。金属の種類としてはAu、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Ir、Osなどのいわゆる貴金属が好ましい。これらの金属微粒子が凝集、沈殿などせず溶液中に分散しており、コロイドの粒径はものによって異なるが、おおよそ10~200Åくらいである。コロイドの安定性付与のため界面活性剤や保護コロイドを微量添加しても良い。金属コロイドの合成法としては種々報告されているが金属塩溶液を水素化ホウ素ナトリウムやヒドラジンなどの還元剤で還元して金属にする方法が一般的である。その他導電性素材として銀や銅などの金属ペーストなども使用できる。これらの導電性素材は基体のレジスト上に選択的に吸着、または膨潤するものと思われる。

【0025】本発明の透明導電性フィルムは種々の透明導電膜に使用できるが、CRTやプラズマディスプレイなどのフラットパネルディスプレイにつける電磁波シールドフィルターとして用いるのが好ましい。電磁波シールド用フィルムとして用いるとき、導電性を付与してなおかつ透明性を高くするためにはフォトレジストおよびその上に設置する導電性素材を格子状にパターンニングして付与することが好ましい。このときの格子線幅としては20~100μm、開口部スペーシングとして50~600μm程度が好ましい。線幅が太く、かつスペーシングが小さいほど電磁波シールド効果は高いが透明性は低下するし、逆に線幅が細く、かつスペーシングが大きいほど電磁波シールド効果は低いが透明性は良化する。なお、本発明において格子状とは、縦と横の直線から構成される規則正しい格子縞である必要はなく、曲線で構成されていてもよい。すなわち、フォトレジストが存在しない部分が点状に得られればよい。

【0026】上記導電性素材を付与するとき導電性素材はフォトレジスト上に優先的に付与されるが、フォトレジストの存在しない部分にもわずかに付与することが導電性を高めるために好ましい。導電性素材を付与したときの透過濃度の増加はフォトレジスト上の部分では通常1以上が好ましい。フォトレジストが存在しない部分では0.2以下、好ましくは0.001~0.1である。

フォトレジストが存在しない部分は濃度が低ければ導電性素材が均一に存在していなくてもよい。顕微鏡観察によりその存在が確認できる程度でも、全く存在しない場合よりは好ましい。

【0027】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0028】実施例 1

厚さ 90 μm のポリエチレンナフタレート支持体の片面上に富士ハント社製のポジ型レジスト液 F H 2 1 3 0 を 10 2000rpm にてスピコートした後 250 μ ピッチ、線幅 50 μ の格子パターンのフォトマスクを介して水銀ランプにて紫外線光を 10mJ/cm² 露光した後、0.1 規定の NaOH 水溶液にて現像し、フォトレジストのポジ型格子パターン付きフィルムを得た。残ったレジストの水に対する接触角は 61 度であり、親水性フォトレジストであった。

【0029】上記フィルムに下記組成の親水性液体を #5 のバーでバーコート塗布を行い、170 $^{\circ}\text{C}$ で 3 分間熱処理したところ、上記格子パターン上に銀含有重合体が析出した。

化合物例(1)	280g
AgNO ₃ 粉末	220g
水	50g

*

* この格子パターンフィルムのエッジ部でレジストが全面的に残って上記銀含有重合体が連続的に析出している部分の表面導電性を 4 探針法にて測定したところ、1 Ω/\square を示した。またその部分の透過濃度の増加は 3.6、格子のスペーシング部の透過濃度の増加は 0.01 であった。

【0030】実施例 2

実施例 1 における化合物例 (1) の代わりに化合物例 (8) を用い、導電性素材液の熱処理温度を 160 $^{\circ}\text{C}$ とした以外は同様にして実験をおこなったところ、導電性 1.1 Ω/\square 、レジスト部分、およびスペーシング部分の透過濃度の増加はそれぞれ、3.4、0.01 であった。

【0031】実施例 3

実施例 1 で得たサンプルをアドバンテスト社製シールド評価機を用いて電磁波シールド効果を測定したところ、周波数 100MHz にて 41 dB のシールド効果を得た。

【0032】

【発明の効果】以上により本発明によれば、従来のように高温(200 $^{\circ}\text{C}$ を越える)ではなく低温(200 $^{\circ}\text{C}$ 以下)で透明導電性素材を任意のパターンで簡便に付与する方法が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 中村 卓

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内